

HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM

Patent number: JP2001096616
Publication date: 2001-04-10
Inventor: TOMITA YASUHIRO; SAWA KOICHI; HIRUMA TAKASHI
Applicant: MITSUBISHI PLASTICS IND LTD
Classification:
- international: B29C61/06; C08J5/18; C08L67/00
- european:
Application number: JP 19990276110 19990929
Priority number(s):

Abstract of JP2001096616

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkable film containing a polyester resin as a main raw material in which the generation of wrinkles, distortion, shrinkage spots, etc. is minimized.

SOLUTION: In a heat-shrinkable polyester film, the shrinkage rate in the main shrinkage direction of the film at 70 deg.C for 10 sec in hot water is at least 15%, the shrinkage rate at 80 deg.C for 10 sec in hot water is at least 35%, the difference between the above shrinkage rates is 25% or below, the average shrinkage rate in the direction perpendicular to the main shrinkage direction at 70-90 deg.C is 10% or below, and the maximum shrinkage stress in the main shrinkage direction measured in 80 deg.C silicone oil is 40-95 kg/cm².

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-96616

(P 2001-96616 A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001. 4. 10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4F071
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	4F210
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4J002
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-276110

(22) 出願日 平成11年9月29日 (1999. 9. 29)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 富田 康弘

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内

(72) 発明者 澤 晃一

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内

(72) 発明者 比留間 隆

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 フィルムのしわ、ひずみ、収縮斑などを極めて少なく抑えたポリエステル系樹脂を主原料とした熱収縮性フィルムを提供する。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、該フィルムの主収縮方向での70℃の温水中で10秒間の収縮率が15%以上、80℃温水中で10秒間の収縮率が35%以上であるとともに、上記収縮率の差が25%以下であり、70℃から90℃における主収縮方向に対して垂直方向の平均収縮率が10%以下、さらに80℃のシリコンオイル中で測定した主収縮方向の最大収縮応力が40～95 kg/cm²であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、該フィルムの主収縮方向での 70℃の温水中で 10 秒間の収縮率が 15%以上、80℃温水中で 10 秒間の収縮率が 35%以上であるとともに、上記収縮率の差が 25%以下であり、70℃から 90℃における主収縮方向に対して垂直方向の平均収縮率が 10%以下、さらに 80℃のシリコンオイル中で測定した主収縮方向の最大収縮応力が 40～95 kg/cm²であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 2】 ポリエーテルを 0.3～10 モル%含有する共重合ポリブチレンテレフタレートブレンドしてなる請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 ポリエーテルがポリテトラメチレングリコールであること特徴とする請求項 1 乃至 2 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトルの収縮ラベル等として好適に使用できる熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、収縮被覆工程において低温より収縮を開始することにより収縮させる際に、熱によるボトルの変形を防止するとともに、ゆっくりと収縮することによりフィルムのしわ、ひずみ、収縮斑などを極めて少なく抑えたポリエステル系樹脂を主原料とした熱収縮性フィルムを提供するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】収縮包装や収縮結束包装、あるいはプラスチック容器のラベル、ガラス容器の破壊飛散防止包装やラベル、キャップシールなどに広く利用される熱収縮性フィルムの材質としては、ポリ塩化ビニル（以下「PVC」と表記することがある）が最もよく知られ、また使用されてきた。これはPVCから作られた熱収縮性フィルムが、機械強度、剛性、光学特性、収縮特性等の実用特性、およびコスト性も含めて、ユーザーの要求を比較的広く満足するからである。ところが、PVCは熱収縮性フィルムとしての優れた実用特性とコスト性を有しているものの、廃棄後焼却すると塩素を含んだ有毒ガスを発生するという点等から、近年PVC以外の材料が要望されるようになってきた。

【0003】このようなPVC以外の材料の一つとして、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（以下「SBS」と表記することがある）を主たる材料とするポリスチレン系熱収縮性フィルムが提案され使用されているが、このポリスチレン系フィルムは、加熱収縮時の収縮斑やしわが少なく収縮仕上がり性は優れているものの、室温における剛性が乏しく、自然収縮（常温よりやや高い温度、例えば夏場においてフィルムが本来の使用前に少し収縮してしまうこと）率が大ききことや、耐破断性に劣る等の問題を有している。

【0004】さらにPVC以外の材料として、ポリエステル系樹脂を主たる材料とした熱収縮性ポリエステル系フィルムも提案され使用されている。この熱収縮性ポリエステル系フィルムは室温の剛性、自然収縮率は非常に低いものの、PVCやSBSからなるフィルムと比較すると、加熱収縮時に収縮斑やしわが発生し易く収縮仕上がり性に劣る傾向が見られる。近年ますます需要の向上が見込まれているペットボトルのラベル用途等では、比較的短時間でなおかつ比較的低温において高度な収縮仕上がり外観が得られる熱収縮性ポリエステル系フィルムが切望されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解決するために種々検討の結果、ポリエステル系フィルムにおいて、特定の収縮特性を付与させることによって上記問題を解決できることを見出して完成するに至ったものである。すなわち、本発明の主旨は、熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、該フィルムの主収縮方向での 70℃の温水中で 10 秒間の収縮率が 15%以上、80℃温水中で 10 秒間の収縮率が 35%以上であるとともに、上記収縮率の差が 25%以下であり、70℃から 90℃における主収縮方向に対して垂直方向の平均収縮率が 10%以下、さらに 80℃のシリコンオイル中で測定した主収縮方向の最大収縮応力が 40～95 kg/cm²であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムにある。

【0006】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳しく説明する。本発明フィルムでは、フィルムの収縮率を下記の範囲にする必要がある。主収縮方向での 70℃の温水中で 10 秒間の収縮率が 15%以上、好ましくは 20%以上、80℃温水中で 10 秒間の収縮率が 35%以上、より好ましくは 40%以上であり、上記収縮率の差を 25%以下にする必要がある。さらに 70℃から 90℃における縦方向の平均収縮率が 10%以下、より好ましくは 7%以下であることが重要である。最近の熱収縮性フィルムにおけるラベリング工程では、内容物を容器に充填した後にフィルムのシュリンクを行うことが主流となりつつあり、この方法では内容物の温度上昇による品質低下を回避するために、シュリンク時の温度を下げる必要が出てきている。

【0007】従って、なるべく低温で収縮を開始する必要がある。しかしながら、通常の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは低温から急激に収縮を始めることから加熱収縮後の仕上がりにおいて収縮斑やしわが発生し、商品価値が低下する問題があった。本発明のフィルムでは、低温から収縮斑やしわの発生しないフィルムを提供するためには上記に示した収縮率を付与させることが重要になってくる。上記収縮率を付与させることにより、シュリンカーに入り、フィルムが低温の状態において収

縮を開始し、通過中に温度が上がるにつれて徐々に収縮が進行する。この徐々に収縮する指標として70℃と80℃の収縮率の差が25%以下であることが重要となってくる。低温収縮性を大きく付与させてもスムーズな収縮過程を経ることなく急激に収縮してしまうと、良好な収縮仕上がりとはなり難い。

【0008】また、収縮温度域においてフィルムの主収縮方向に対して垂直方向に収縮すると、ラベル垂直方向に引けが発生し、特に70℃から90℃における縦方向の平均収縮率が10%を越えると収縮仕上がりにおいて収縮斑やしわが発生し、商品価値が低下する。さらに、収縮時の収縮応力も仕上がり性に大きく影響を及ぼす。本発明フィルムにおける収縮応力は、80℃のシリコンオイル中で測定した主収縮方向の最大収縮応力が40～95 kg/cm²の範囲内である必要がある。最大収縮応力が95 kg/cm²を越えると、加熱時にフィルムの収縮が不均一に生じることによって収縮斑、しわが極度に発生し易くなる。逆に40 kg/cm²未満では被包装体の結束性に欠ける。収縮斑、しわなどは、蒸気シュリンカーの場合よりも熱風シュリンカーの場合に一層生じやすいので、熱風シュリンカーで使用する場合には最大収縮応力を上記範囲内でも低めに設定するのが好ましい。

【0009】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、上記の収縮特性を発現するために材料特性も工夫する必要がある。本来ポリエステル系樹脂は結晶性樹脂であり、フィルムを延伸することによって配向結晶化してしまう。そこで、構成材料自体の結晶性を下げることが必要となる。しかし、構成材料の樹脂を完全に非晶性としてしまうと、熱収縮性フィルムとして十分に要求特性を満足させることが困難となる。従って、適度な結晶性を付与させることが重要である。非晶性のポリエステル系フィルムでは、その粘弾性特性に応じて急激な収縮カーブの立ち上がり、非常に高い収縮応力を有している。一方、適度な結晶性を付与させることによって、高温時での収縮率が低減されるために、結果的に収縮カーブ曲線が緩やかになり収縮仕上がり性を向上させることが期待できる。さらに、結晶性を付与させることによって延伸後のフィルムの厚み精度に影響を及ぼす。延伸加工条件によっても厚み精度を向上させる方法はいくつかあるが、最も厚み精度に影響するのは構成材料の樹脂の結晶性である。

【0010】延伸加工の初期の段階において、加熱されるフィルムを部分的に見た場合、不均一な温度分布を示すことがある。この場合、より高い温度の個所から延伸が開始される。使用する樹脂が非晶性樹脂の場合では、延伸され薄くなった個所がより延伸され、フィルム全体が不均一な延伸となる。一方、結晶性がある場合、初期に延伸された部分は薄くなるとともに配向結晶化により延伸応力が大きくなるので、非延伸部分が延伸されやす

くなり、その結果フィルム全体で均一延伸されることによって厚み精度が向上するのである。

【0011】本発明フィルムの素材となるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルが好適に用いられる。共重合成分としては、ジカルボン酸としてイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸等、ジオール成分としてネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-ブタンジオールなどを用いた共重合ポリエステルが工業的に容易に入手でき、かつ収縮性も良好で好ましい。本発明において用いる共重合ポリエステルにおいては、ジカルボン酸成分100モル%およびジオール成分100モル%の合計量200モル%中、共重合成分が合計20モル%以上、より好ましくは30モル%以上とするのがよい。共重合成分が合計20モル%未満の共重合ポリエステルはフィルムにした際の結晶化度が高くなり、収縮仕上がり、溶剤シール性が劣るので好ましくない。

【0012】上記ポリエステルには、エチレンテレフタレート系ポリエステル以外のブチレンテレフタレート系およびその共重合体を配合することが好ましい。最も一般的な方法はポリブチレンテレフタレートを配合することである。ポリブチレンテレフタレートは結晶性が高いため、僅かな添加量でもフィルム全体に結晶性を付与する傾向がある。しかし、フィルム全体のガラス転移温度(T_g)を下げる効果がある。そこで、ポリブチレンテレフタレートの配合量としては5～40重量%が好ましい。5重量%未満では添加によるT_gを下げる効果や結晶性の付与が不十分であり、40重量%を越えると結晶性が高くなりすぎて収縮率の実用レベル以上の低下と溶剤シール性、インキ密着性に悪影響を及ぼし易い。この結晶性の目処としては示差熱走査型熱量計(DSC)で昇温速度10℃/分でフィルムを昇温したときの全結晶を融解するのに必要な熱量(ΔH_m)の測定結果が30 J/g以下の範囲に調整することが好ましい。

【0013】本発明フィルムにおいては、上述した収縮特性を付与させるためには、ポリエーテルを共重合したポリブチレンテレフタレートをブレンドすることが好ましい。ポリブチレンテレフタレート自体でもT_gは非常に低く、配合することによってT_gを下げる効果は十分に期待できるが、ポリブチレンテレフタレートの添加量のみで、より低温収縮性を付与させる場合、上記に示した通り、結晶性が上昇しすぎてしまい、溶剤シール性、インキ密着性が低下し易い。T_gを低下させる効果をより発現させるため、ポリエーテルを共重合したポリブチレンテレフタレートを使用するのが好ましい。特に、ポリエーテルのなかでもポリテトラメチレングリコールが、重合面や品質面より最も良好である。ポリブチレンテレフタレート中のポリテトラメチレングリコール含有

量はジオール成分中0.3～1.0モル%が好ましく、より好ましくは0.5～3モル%である。ポリテトラメチレングリコールユニットが0.3モル%未満ではポリブチレンテレフタレート単体の場合と同様に物性が変化しない。一方、1.0モル%を越える場合、他の混合樹脂との相溶性が悪くなり透明性の低下をもたらし易い。

【0014】なお、本発明フィルムの極限粘度は0.5以上、好ましくは0.6以上がよい。フィルムの極限粘度が0.5未満であると耐破断性が低下し易い。また本発明のフィルムでは、フィルムの易滑性を向上させるため、有機滑材、無機滑材などの微粒子を含有させてもよく、静防剤等を練り込み方法やコーティング方法によって付与させることも可能である。本発明に使用される原料は各成分をもつポリエステル樹脂を混合した状態で使用されるにとどまらず、重合段階において上記内容と同等のポリエステルを作成し、使用することもできる。

【0015】つぎに本発明フィルムの製造法を具体的に説明するが、下記製造法には限定されない。重縮合反応によって得られた共重合ポリエステルを混合し、200～320℃の温度で熔融押出する。押出に際しては、Tダイ法、チューブラ法などの方法を採用してもよい。Tダイ法を用いた場合、押出後表面温度15～80℃のキャストイングドラム上で急冷して、厚さ30～300μmの未延伸フィルムを形成する。得られた未延伸フィルムを、加熱縦延伸ロールを用いて、ロール温度60～120℃にて1.0～2.0倍、好ましくは1.0～1.5倍延伸する、縦延伸後、テンターを用いて延伸温度60～120℃にて1.7～7.0倍延伸し、60～110℃の温度で熱処理して巻き取る。

【0016】ここで、前記フィルムの諸特性のうち、収縮率は主に延伸倍率と延伸温度に依存するので、主収縮方向の収縮率を上げるといふ面からは高倍率、低温延伸が好ましい。一方収縮応力も延伸温度の主に依存し、高倍率、低温延伸ほど収縮能力が大きくなり、また延伸後の熱処理（アニーリング、特に弛緩熱処理）の影響もある。収縮率よりなだらかに設定するためには、やや高温での延伸を行いつつ延伸倍率を調整するのが一つの方法であり、延伸後のフィルムの平坦性改良や収縮率調整のために熱処理を行う場合にはポリエステルの結晶化を促進しない低温で行うことである。それにより、加熱収縮時初期のフィルムの挙動に大きく影響する収縮応力を低く抑えなだらかな収縮特性を示すフィルムを得ることが可能になる。具体的な温度条件は使用するポリエステルの種類に応じて適宜設定することができる。

【0017】また本発明においては、前記延伸工程中、延伸前または延伸後に、フィルムの片面または両面にコロナ放電処理などの表面活性化処理を施してフィルムの印刷層に対する接着性を向上させることも可能である。また上記延伸工程中、延伸前または延伸後に、フィルムの接着性、帯電防止性、滑り性、遮光性などを向上させ

ることも可能である。さらに、例えば芯層に上記ポリエステル樹脂を用い、表層に結晶化度を該ポリエステル樹脂よりも下げた共重合ポリエステル樹脂層を設ける等、共押出法等による積層フィルムとすることもできる。

【0018】

【実施例】以下、実施例について説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、フィルムの特性の評価方法は以下の通りである。

1) 収縮率

- 10 主収縮方向及び垂直方向の収縮率の測定は下記方法により行った。フィルムを測定方向に150mm、該垂直方向に25mmの大きさに切り取りサンプルを作成し、サンプル測定方向に100mm間隔の標線を付して、70℃および80℃の温水バスに10秒間浸漬させ、下記式により求めた。

$$\text{収縮率} = [(100 - L) / 100] \times 100 (\%)$$

(Lは収縮後の標線間隔； 単位mm)

- また、垂直方向の平均収縮率に関しては70℃、75℃、80℃、85℃、90℃の温水バスに10秒間浸漬させた際の収縮率を平均した。

【0019】2) 熱収縮応力

主収縮方向が長手方向になるように、幅15mmで短冊形に切り出したサンプルを間隔150mmに設定したチャックに装着し、80℃のシリコンオイル中に浸漬し、発生する最大収縮応力を測定した。

【0020】3) DSC測定

- パーキンエルマー社製、示差熱走査型熱量計DSC-7型で昇温速度10℃/分でフィルムを昇温したときの第1回走査時のサーモグラフのピーク面積から、全結晶を融解するのに必要な熱量ΔHmを求めた。

【0021】4) 収縮外観

- 格子目を入れたフィルムを円筒状にしてペットボトルにかぶせ、蒸気シュリンクトンネルを通過させてボトルに装着し、収縮外観を評価した。蒸気シュリンクの温度は65℃、70℃、75℃、80℃にて実施した。ラベルの格子目の歪みがなく密着性も優れ美しい仕上がりのものを(○)、収縮不足、ゆがみ、しわなどが僅かにあるが実用上支障がないものを(△)～(○)、収縮不足、ゆがみしわなどは少ないが完全ではなく実用上やや問題のあるものを(△)、完全な収縮不足もしくは仕上がりが完全に実用レベルに達しないものを(×)とした。

- 【0022】(実施例1～4、比較例1～5) ジカルボン酸成分がテレフタル酸90モル%とイソフタル酸(IPA)10モル%、ジオール成分がエチレングリコール80モル%と1,4-シクロヘキサジメタノール20モル%よりなる共重合ポリエステルにジカルボン酸成分がテレフタル酸、ジオール成分が1,4-ブタンジオール97モル%、ポリテトラメチレングリコール(分子量約1000)3モル%からなる変性ポリブチレンテレフタレート任意の割合にて混合し270℃で熔融押出し

7
して未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムを、表1に示す条件でテンターにより横方向に1軸延伸し、次いで熱処理を行って厚さ50 μ mのフィルムを得た。なお、比較例1だけは縦方向にも1.4倍の延伸を*

*行った。各フィルムの特性の評価結果を表2に示した。

【0023】

【表1】

表1

	混合後の成分（モル％）						延伸倍率	延伸温度 （℃）
	ジカルボン酸成分		ジオール成分					
	TPA	IPA	EG	GHDM	BD	PTMG		
実施例 1	93	7	60	15	24	0.75	4.0	78
実施例 2	92	8	64	16	19	0.60	3.5	76
実施例 3	93	7	56	14	29	0.90	4.0	80
実施例 4	92	8	66	16	17	0.54	3.5	76
比較例 1	93	7	60	15	24	0.75	4.0	76
比較例 2	92	8	64	16	20	0.20	4.0	78
比較例 3	92	8	64	16	20	0.60	2.0	72
比較例 4	92	8	68	17	15	0.45	4.0	76
比較例 5	93	7	56	14	29	0.90	2.0	85

TPA : テレフタル酸

IPA : イソフタル酸

EG : エチレングリコール

CHDM : 1,4-シクロヘキサジメタノール

BD : 1,4-ブタンジオール

PTMG : ポリテトラメチレングリコール

【表2】

表 2

	収縮率 (%)			収縮率差 (%)	収縮応力 Kg/cm ²	収縮外観
	垂直方向	主収縮方向		80-70℃	80℃	
	70-90℃ 平均	80℃	70℃			
実施例 1	3	53	35	18	75	○
実施例 2	4	45	30	15	70	○
実施例 3	3	50	30	20	70	○
実施例 4	3	48	25	23	70	○~△
比較例 1	11	53	38	15	80	△
比較例 2	7	70	35	35	95	×
比較例 3	3	30	10	20	20	×
比較例 4	4	45	15	30	55	△
比較例 5	3	20	5	15	15	×

【0024】実施例 1~4 および比較例 1~5 についてみると、70℃および80℃におけるフィルムの収縮率、80℃の主収縮方向の最大収縮応力がすべて規定範囲内にある場合に良好な収縮仕上がりが得られることが分かる。また、上記収縮特性を付与させるのにポリテトラメチレングリコールを共重合したポリブチレンテレフタレートを配合することによって可能となることが分かる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、低温のシュリンカーでも十分対応し、収縮時のフィルムのしわ、ひずみ、収縮斑などの極めて少ない、収縮特性の優れたフィルムが得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA43 AF61Y AH04 AH06
BB07 BC01
4F210 AA24K AA25E AA32E AE01
AG01 AH81 RA03 RC02 RG02
RG04 RG43
4J002 CF061 CF072 CF102 GG02